

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-332929

(43)Date of publication of application : 18.12.1998

(51)Int.Cl.

G02B 5/20

G09D 5/00

G03F 7/004

G03F 7/033

(21)Application number : 09-153134

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 28.05.1997

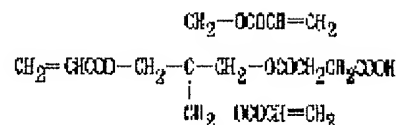
(72)Inventor : ITANO TAKASHI
ABE SHIGERU
NEMOTO HIROAKI
KUMANO KOJI

(54) RADIATION-SENSITIVE COMPOSITION FOR COLOR FILTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a pixel array with high accuracy and excellent adhesion strength to a substrate in high yield without leaving an unsolved compsn. in the region not irradiated with radiation or without producing scum on pixels by incorporating a coloring agent, a binder polymer, carboxyl group-contg. polyfunctional monomers and a photopolymn. initiator.

SOLUTION: This compsn. contains a coloring agent, a binder polymer, carboxyl group-contg. polyfunctional monomers, and a photopolymn. initiator. As for the binder polymer, any polymers can be used as far as they act as a binder for the coloring agent and are soluble with an alkali developer used in the developing process in the production of the color filter. The carboxyl group-contg. polyfunctional monomers have two or more polymerizable ethylene- type unsatd. bonds. The photopolymn. initiator is a compd. which decomposes or cleaves the bonding groups by irradiation of light and produces radicals which can initiate polymn. of the carboxyl group-contg. polyfunctional monomers.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-332929

(43) 公開日 平成10年(1998)12月18日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
G 0 2 B 5/20	1 0 1	G 0 2 B 5/20 1 0 1
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00 C
G 0 3 F 7/004	5 0 5	G 0 3 F 7/004 5 0 5
7/033		7/033

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平9-153134	(71) 出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日	平成9年(1997)5月28日	(72) 発明者	板野 考史 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(72) 発明者	阿部 慈 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(72) 発明者	根本 宏明 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 福沢 俊明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カラーフィルタ用感放射線性組成物

(57) 【要約】

【課題】 微細な画素アレイを形成する場合であつても、放射線非照射部に組成物の未溶解物（残渣）が残存したり、画素上にスカムが発生することがなく、しかも高精度でかつ基板との密着強度に優れた画素アレイを高い歩留りで形成することができるカラーフィルタ用感放射線性組成物を提供する。

【解決手段】 カラーフィルタ用感放射線性組成物は、
（A）着色剤、（B）バインダーポリマー、（C）カルボキシル基含有多官能性モノマーおよび（D）光重合開始剤を含有することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 着色剤、(B) バインダーポリマー、(C) カルボキシル基含有多官能性モノマーおよび(D) 光重合開始剤を含有することを特徴とするカラーフィルタ用感放射線性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カラー液晶表示装置、カラー撮像管素子等に用いられるカラーフィルタの製造に使用されるカラーフィルタ用感放射線性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】カラー液晶表示装置、カラー撮像管素子等に用いられるカラーフィルタを形成するには感放射線性組成物が使用されており、かかる組成物としては、高感度、基板との密着性、耐薬品性等が要求されるため、一般にネガ型の感放射線性組成物が用いられている。このようなネガ型感放射線性組成物を用いてカラーフィルタを形成する際には、通常、透明基板上にパターン形状の遮光層を形成して、着色剤を分散したネガ型感放射線性組成物樹脂を基板上に塗布し、フォトマスクを介して放射線を照射したのち、現像して、放射線非照射部を現像液で溶解することにより、画素パターンを形成しており、前記着色剤としては、赤、緑および青の3原色が使用されている。前記着色剤を分散したネガ型感放射線性組成物には、従来、(メタ)アクリル酸等の酸性官能基を含有する樹脂、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等の多官能性モノマーおよび1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等の光重合開始剤を含むものが主に用いられている。しかしながら、このようなネガ型感放射線性組成物からカラーフィルタを形成しようとすると、アルカリ現像液を用いて現像する際に、放射線の照射により硬化した画素部分がアルカリ現像液により膨潤し、得られる画素パターンの分解能が低下したり、画素パターンが変形することがあった。特に、着色剤を分散したネガ型感放射線性組成物を、例えば撮像管素子などのようにシリコンウエハー上に微細な画素アレイを形成するような電子工学的用途に用いると、アルカリ現像液により現像する場合に、得られた画素パターン上にスカム(浮きかす)が発生したり、表面荒れを生じたり、画素アレイの一部が脱落するなどの問題点があり、高精度の画素アレイを高い歩留りで製造することが困難であった。また、画素パターンの密着強度が現像により低下してしまい、画素アレイの形成後に配向膜や透明導電膜を設ける際に、画素パターンが基板から剥離するという欠点もあった。このような問題点を解決するものとして、例えば赤色顔料、ポリビニルフェノール、メチロール化メラミンおよび1, 1-ビス(p-クロロフェニル)-2, 2, 2-トリクロロエタン等の光酸発生剤からなる化学増幅型のネガ型感放射線性組成物も提案

されており、該組成物を用いて得られたカラーフィルタは、微細な画素パターンであっても充分な密着強度を有している。しかしながら、この化学増幅型ネガ型感放射線性組成物を用いて微細な画素アレイを形成しようとすると、アルカリ現像液で現像する際に、放射線非照射部(非画素部)に、組成物の未溶解物(残渣)が残存したり、画素上にスカムが発生することがあった。そのため、微細な画素アレイを形成する場合であっても、放射線非照射部に組成物の未溶解物(残渣)が残存したり、画素上にスカムが発生することがなく、高精度でかつ基板との密着強度に優れた画素アレイを形成しうるネガ型のカラーフィルタ用感放射線性組成物の開発が望まれていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上のような事情に鑑みてなされたものであり、その課題は、微細な画素アレイを形成する場合であっても、放射線非照射部に組成物の未溶解物(残渣)が残存したり、画素上にスカムが発生することがなく、しかも高精度でかつ基板との密着強度に優れた画素アレイを高い歩留りで形成することができるカラーフィルタ用感放射線性組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、(A) 着色剤、(B) バインダーポリマー、(C) カルボキシル基含有多官能性モノマーおよび(D) 光重合開始剤を含有することを特徴とするカラーフィルタ用感放射線性組成物、からなる。

【0005】以下、本発明を詳細に説明する。

(A) 着色剤

本発明における着色剤は、色調が特に限定されるものではなく、カラーフィルタの用途に応じて適宜選定され、また有機着色剤でも無機着色剤でもよい。前記有機着色剤としては、染料、有機顔料、天然色素等を挙げることができ、また前記無機着色剤としては、無機顔料のほか、体質顔料と呼ばれる無機塩等を挙げることができるが、カラーフィルタには高精密な発色と耐熱性が求められることから、本発明における着色剤としては、発色性が高く、かつ耐熱性の高い着色剤、特に耐熱分解性の高い着色剤が好ましく、通常有機着色剤が使用され、特に有機顔料が好ましい。前記有機顔料としては、例えば、カラーインデックス(C.I.; The Society of Dyers and Colourists 社発行)において、ピグメント(Pigment)に分類されている化合物、具体的には、下記するカラーインデックス番号が付されているものを挙げることができる。C.I. ピグメントエロー12、C.I. ピグメントエロー13、C.I. ピグメントエロー14、C.I. ピグメントエロー17、C.I. ピグメントエロー20、C.I. ピグメントエロー24、C.I. ピグメントエロー31、C.I. ピグメントエロー55、C.I. ピグメントエロー83、C.I. ピグメ

ントエロー 93、C.I. ピグメントエロー 109、C.I. ピグメントエロー 110、C.I. ピグメントエロー 139、C.I. ピグメントエロー 150、C.I. ピグメントエロー 153、C.I. ピグメントエロー 154、C.I. ピグメントエロー 166、C.I. ピグメントエロー 168；C.I. ピグメントオレンジ 36、C.I. ピグメントオレンジ 43、C.I. ピグメントオレンジ 51；C.I. ピグメントレッド 9、C.I. ピグメントレッド 97、C.I. ピグメントレッド 122、C.I. ピグメントレッド 123、C.I. ピグメントレッド 149、C.I. ピグメントレッド 176、C.I. ピグメントレッド 177、C.I. ピグメントレッド 180、C.I. ピグメントレッド 215；C.I. ピグメントバイオレット 19、ピグメントバイオレット 23、ピグメントバイオレット 29；C.I. ピグメントブルー 15、C.I. ピグメントブルー 15：3、C.I. ピグメントブルー 15：6；C.I. ピグメントグリーン 7、C.I. ピグメントグリーン 36；C.I. ピグメントブラウン 23、C.I. ピグメントブラウン 25；C.I. ピグメントブラック 1、ピグメントブラック 7。

【0006】また、前記無機着色剤の具体例としては、酸化チタン、硫酸バリウム、亜鉛華、硫酸鉛、黄色鉛、亜鉛黄、べんがら（赤色酸化鉄(III)）、カドミウム赤、群青、紺青、酸化クロム緑、コバルト緑、アンバー、チタンブラック、合成鉄黒、カーボンブラック等を挙げることができる。これらの着色剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0007】(B) バインダーポリマー

本発明におけるバインダーポリマーとしては、着色剤に対してバインダーとして作用し、かつカラーフィルタ製造時の現像処理工程において用いられるアルカリ現像液に可溶性である限り、適宜のポリマーを使用することができる。このようなバインダーポリマーとしては、例えば、カルボキシル基、フェノール性水酸基等の酸性官能基を含有するポリマーを挙げることができる。本発明におけるバインダーポリマーとしては、カルボキシル基を含有するポリマーが好ましく、特に、1個以上のカルボキシル基を含有するエチレン性不飽和モノマー（以下、単に「カルボキシル基含有不飽和モノマー」という。）と、他の共重合可能なエチレン性不飽和モノマー（以下、単に「他の不飽和モノマー」という。）との共重合体（以下、単に「カルボキシル基含有共重合体」という。）が好ましい。前記カルボキシル基含有不飽和モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、 α -クロロアクリル酸、エタクリル酸、けい皮酸等の不飽和モノカルボン酸類；マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸等の不飽和ジカルボン酸（無水物）類；3価以上の不飽和多価カルボン酸（無水物）類等を挙げることができる。これらのカルボキシル基含有不飽和モノマーは、単独でまたは2

種以上を混合して使用することができる。

【0008】また、前記他の不飽和モノマーとしては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-ビニルトルエン、*m*-ビニルトルエン、*p*-ビニルトルエン、*o*-クロルスチレン、*m*-クロルスチレン、*p*-クロルスチレン、*o*-メトキシスチレン、*m*-メトキシスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-ビニルベンジルメチルエーテル、*p*-ビニルベンジルグリシジルエーテル等の芳香族ビニル化合物；メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*i*-プロピルアクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、*i*-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*i*-ブチルアクリレート、*sec*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*i*-ブチルメタクリレート、*sec*-ブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、2-アクリロイロキシエチルこはく酸（商品名M-5300）、2-メタクリロイロキシエチルこはく酸、メトキシトリエチレングリコールアクリレート（商品名MTG-A）、メトキシトリエチレングリコールメタクリレート等の不飽和カルボン酸エステル類；2-アミノエチルアクリレート、2-アミノエチルメタクリレート、2-アミノプロピルアクリレート、2-アミノプロピルメタクリレート等の不飽和カルボン酸アミノアルキルエステル類；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等の不飽和カルボン酸グリシジルエステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、アリルグリシジルエーテル、メタリルグリシジルエーテル等の不飽和エーテル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、シアニ化ビニリデン等のシアニ化ビニル化合物；アクリルアミド、メタクリルアミド、 α -クロロアクリルアミド、*N*-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、*N*-(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミド、マレイミド、*N*-フェニルマレイミド、*N*-シクロヘキシルマレイミド等の不飽和アミドあるいは不飽和イミド類；1,3-ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等の脂肪族共役ジエン類；ポリスチレン、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリ*n*-ブチルアクリレート、ポリ*n*-ブチルメタクリレート、ポリシロキサン等の重合体分子鎖の末端にモノアクリロイル基あるいはモノメタクリロイル基を有するマクロモノマー類等を

チルメタクリレートマクロモノマー共重合体、アクリル酸／２－ヒドロキシエチルメタクリレート／ベンジルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー共重合体、アクリル酸／２－ヒドロキシエチルメタクリレート／ベンジルメタクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、

【0011】メタクリル酸／ベンジルアクリレート共重合体、メタクリル酸／ベンジルアクリレート／スチレン共重合体、メタクリル酸／メチルアクリレート／スチレン共重合体、メタクリル酸／ベンジルアクリレート／ポリスチレンマクロモノマー共重合体、メタクリル酸／ベンジルアクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、メタクリル酸／メチルアクリレート／ポリスチレンマクロモノマー共重合体、メタクリル酸／メチルアクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、メタクリル酸／ベンジルメタクリレート共重合体、メタクリル酸／ベンジルメタクリレート／スチレン共重合体、メタクリル酸／メチルメタクリレート／スチレン共重合体、メタクリル酸／ベンジルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー共重合体、メタクリル酸／ベンジルメタクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、メタクリル酸／メチルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー共重合体、メタクリル酸／メチルメタクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、メタクリル酸／2-ヒドロキシエチルメタクリレート／ベンジルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー共重合体、メタクリル酸／2-ヒドロキシエチルメタクリレート／ベンジルメタクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体等を挙げることができる。

【0012】これらのカルボキシル基含有共重合体 (b) のうち、特に、メタクリル酸／ベンジルメタクリレート共重合体、メタクリル酸／ベンジルメタクリレート／スチレン共重合体、メタクリル酸／メチルメタクリレート／スチレン共重合体、メタクリル酸／ベンジルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー共重合体、メタクリル酸／ベンジルメタクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、メタクリル酸／メチルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー共重合体、メタクリル酸／メチルメタクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、メタクリル酸／2-ヒドロキシエチルメタクリレート／ベンジルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー共重合体、メタクリル酸／2-ヒドロキシエチルメタクリレート／ベンジルメタクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体が好ましい。前記カルボキシル基含有共重合体 (b) は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができ、また場合により、1種以上の他のバインダーポリマーと併用することもできる。

【0013】 バインダーポリマーのゲルパーミエーション

ンクロマトグラフィー（GPC；溶出溶媒テトラヒドロフラン）で測定したポリスチレン換算重量平均分子量（以下、単に「重量平均分子量」という。）は、好ましくは3,000～300,000、さらに好ましくは5,000～100,000である。このような特定の重量平均分子量を有するバインダーポリマーを使用することにより、現像性に優れた感放射線性組成物が得られ、それによりシャープなパターンエッジを有する画素アレイを形成することができるとともに、現像処理時に基板上の画素を形成する部分以外の領域における地汚れ、膜残り等が発生し難くなる。本発明におけるバインダーポリマーの使用量は、（A）着色剤100重量部に対して、通常、10～1000重量部、好ましくは20～500重量部である。この場合、バインダーポリマーの使用量が10重量部未満では、例えば、アルカリ現像性が低下したり、画素が形成される部分以外の領域での地汚れや膜残りが発生するおそれがあり、一方1000重量部を超えると、相対的に着色剤濃度が低下するため、薄膜として目的とする色濃度を達成することが困難となる場合がある。

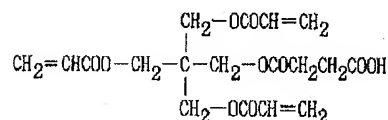
【0014】（C）カルボキシル基含有多官能性モノマ

本発明におけるカルボキシル基含有多官能性モノマーは、重合可能なエチレン性不飽和結合を2個以上を有するカルボキシル基含有モノマーからなる。このようなカルボキシル基含有多官能性モノマーとしては、例えば、3価以上の多価アルコールと（メタ）アクリル酸との遊離水酸基含有ポリ（メタ）アクリレート類と、ジカルボン酸類とのエステル化物；3価以上の多価カルボン酸と、モノヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類とのエステル化物等を挙げることができる。カルボキシル基含有多官能性モノマーの具体例としては、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート等のモノヒドロキシオリゴアクリレートまたはモノヒドロキシオリゴメタクリレート類と、マロン酸、こはく酸、グルタル酸、テレフタル酸等のジカルボン酸類との遊離カルボキシル基含有モノエステル化物；プロパン-1, 2, 3-トリカルボン酸（トリカルバリル酸）、ブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸、ベンゼン-1, 2, 3-トリカルボン酸、ベンゼン-1, 3, 4-トリカルボン酸、ベンゼン-1, 3, 5-トリカルボン酸等のトリカルボン酸類と、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のモノヒドロキシモノアクリレートまたはモノヒドロキシモノメタクリレート類との遊離カルボキシル基含有オリゴエ

ステル化物等を挙げることができる。これらのカルボキシル基含有多官能性モノマーのうち、特に、ペンタエリスリトールトリアクリレートとこはく酸との遊離カルボキシル基含有モノエステル化物（以下、「カルボキシル基含有多官能性モノマー（c1）」という。）、およびペンタエリスリトールトリメタクリレートとこはく酸との遊離カルボキシル基含有モノエステル化物（以下、「カルボキシル基含有多官能性モノマー（c2）」という。）が好ましい。カルボキシル基含有多官能性モノマー（c1）は、下記式

【0015】

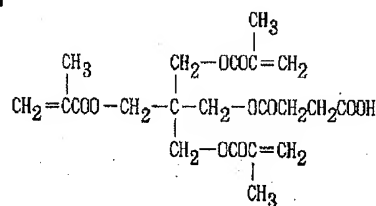
【化1】



【0016】で表される構造を有し、またカルボキシル基含有多官能性モノマー（c2）は、下記式

【0017】

【化2】



【0018】で表される構造を有するものであり、いずれも画素強度が高く、画素表面の平滑性に優れ、かつ画素が形成される部分以外の領域での地汚れや膜残りが発生し難い感放射線性組成物をもたらすものである。

【0019】前記カルボキシル基含有多官能性モノマーは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。本発明におけるカルボキシル基含有多官能性モノマーの使用量は、（B）バインダーポリマー100重量部に対して、通常、5～500重量部、好ましくは20～300重量部である。この場合、カルボキシル基含有多官能性モノマーの使用量が5重量部未満では、画素強度あるいは画素表面の平滑性が低下する傾向があり、一方500重量部を超えると、例えば、アルカリ現像性が低下したり、画素が形成される部分以外の領域での地汚れや膜残りが発生しやすくなる傾向がある。

【0020】また、本発明においては、所期の効果が損なわれない限り、前記カルボキシル基含有多官能性モノマーの一部を、他の多官能性モノマーおよび／または重合可能なエチレン性不飽和結合を1個有する単官能性モノマーに置き換えることもできる。前記他の多官能性モノマーとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルキレングリコールのジアクリレートまたはジメタクリレート類；ポリエチレングリコー

ル、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコールのジアクリレートまたはジメタクリレート類；グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等の3価以上の多価アルコールのオリゴアクリレートまたはオリゴメタクリレート類；ポリエステル、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキド樹脂、シリコン樹脂、スピラン樹脂等のオリゴアクリレートまたはオリゴメタクリレート類；両末端ヒドロキシポリブタジエン、両末端ヒドロキシポリイソブレン、両末端ヒドロキシポリカプロラクトン等の両末端ヒドロキシ化重合体のジアクリレートまたはジメタクリレート類や、トリスアクリロイルオキシエチルフォスフェート、トリスメタクリロイルオキシエチルフォスフェート等を挙げることができる。これらの他の多官能性モノマーは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。他の多官能性モノマーの使用量は、カルボキシル基含有多官能性モノマーとの合計100重量部に対して、通常、0～200重量部であり、他の多官能性モノマーを使用する際の好ましい使用割合は、カルボキシル基含有多官能性モノマーとの合計100重量部に対して、50～150重量部である。

【0021】また、前記単官能性モノマーとしては、特に限定されるものではなく、例えば、前記(B)バインダーポリマーにおける他の不飽和モノマーのほか、好ましい単官能性モノマーとして、 ω -カルボキシーポリカプロラクトンモノアクリレート、 ω -カルボキシーポリカプロラクトンモノメタクリレート、2-アクリロイルオキシエチルこはく酸、2-メタクリロイルオキシエチルこはく酸、2-アクリロイルオキシプロピルこはく酸、2-メタクリロイルオキシプロピルこはく酸、メトキシエチレングリコールアクリレート、メトキシエチレングリコールメタクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、メトキシトリエチレングリコールメタクリレート、メトキシプロピレングリコールアクリレート、メトキシプロピレングリコールメタクリレート、メトキシジプロピレングリコールアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルメタクリレートや、市販品として、2-アクリロイルオキシエチルこはく酸(商品名M-5300)等を挙げることができる。これらの単官能性モノマーは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。単官能性モノマーの使用量は、カルボキシル基含有多官能性モノマーおよび他の多官能性モノマーとの合計100重量部に対して、通常、0～90重量部、好ましくは0～50重量部である。

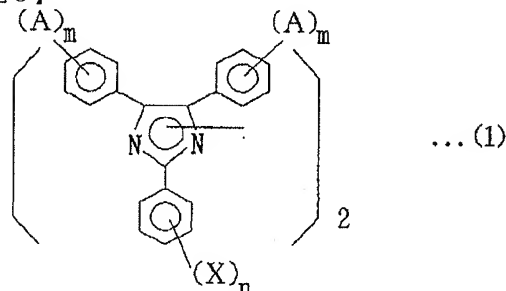
【0022】(D) 光重合開始剤

本発明における光重合開始剤は、光の照射により分解ま

たは結合基が開裂して、ラジカル種、カチオン種、アニオン種等の前記(C)カルボキシル基含有多官能性モノマーの重合を開始しうる活性種を発生する化合物を意味する。このような光重合開始剤としては、ビイミダゾール環を有する化合物、ベンゾイン結合を有する化合物、他の光ラジカル発生剤、トリハロメチル基を有する化合物等を挙げることができる。前記ビイミダゾール環を有する化合物としては、下記一般式(1)で表される化合物(以下、「ビイミダゾール系化合物(1)」という。)、下記一般式(2)で表される化合物(以下、「ビイミダゾール系化合物(2)」という。)等を挙げることができる。

【0023】

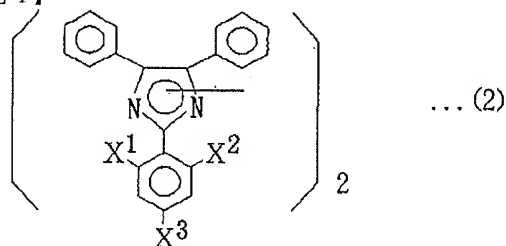
【化3】



【0024】〔一般式(1)において、Xは水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～4のアルキル基または炭素数6～9のアリール基を示し、Aは-COO-R(但し、Rは炭素数1～4のアルキル基または炭素数6～9のアリール基を示す。)を示し、mは1～3の整数であり、nは1～3の整数である。〕

【0025】

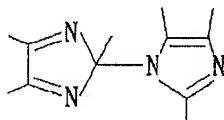
【化4】



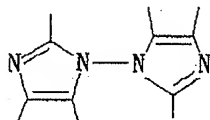
【0026】〔一般式(2)において、X¹、X²およびX³は同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～4のアルキル基または炭素数6～9のアリール基を示す。但し、X¹、X²およびX³の2個以上が同時に水素原子をとることはない。〕前記一般式(1)および一般式(2)は、2個のイミダゾール単位が1位または2位で相互に結合した構造を一般的に表している。したがって、ビイミダゾール系化合物(1)およびビイミダゾール系化合物(2)は、それらの主要骨格が下記式(3)～(5)に相当する化合物の単独あるいは2種以上の混合物である。

【0027】

【化6】



【化7】



【0030】一般式(1)および一般式(2)において、 X 、 X^1 、 X^2 および X^3 のハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、よう素原子等を挙げることができる。炭素数1~4のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等を挙げることができる。炭素数6~9のアリール基としては、例えば、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基等を挙げることができる。また、一般式(1)において、 A で示される-CO-O-Rにおける R としては、 X について例示した炭素数1~4のアルキル基および炭素数6~9のアリール基を挙げることができる。

【0031】ビイミダゾール系化合物(1)およびビイミダゾール系化合物(2)の具体例を示すと、次のとおりである。ビイミダゾール系化合物(1)としては、2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-フェノキシカルボニルフェニル)-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-フェノキシカルボニルフェニル)-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-フェノキシカルボニルフェニル)-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2-シアノフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ

キス（4-エトキシカルボニルフェニル）-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス（2-シアノフェニル）-4, 4', 5, 5'-テトラキス（4-フェノキシカルボニルフェニル）-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス（2-メチルフェニル）-4, 4', 5, 5'-テトラキス（4-メトキシカルボニルフェニル）-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス（2-メチルフェニル）-4, 4', 5, 5'-テトラキス（4-エトキシカルボニルフェニル）-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス（2-エチルフェニル）-4, 4', 5, 5'-テトラキス（4-エトキシカルボニルフェニル）-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス（2-エチルフェニル）-4, 4', 5, 5'-テトラキス（4-フェノキシカルボニルフェニル）-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス（2-フェニルフェニル）-4, 4', 5, 5'-テトラキス（4-エトキシカルボニルフェニル）-1, 2'-ビイミダゾール等を挙げることができる。

【0032】また、ビイミダゾール系化合物(2)としては、2, 2'-ビス(2, 4-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジブromoフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリブromoフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジシアノフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリシアノフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジエチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、

2, 2'-ビス (2, 4, 6-トリエチルフェニル) - 4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス (2, 4-ジフェニルフェニル) - 4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス (2, 4, 6-トリフェニルフェニル) - 4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール等を挙げることができる。

【0033】これらのうち、ビイミダゾール系化合物

(1) としては、特に、2, 2'-ビス (2-クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5'-テトラキス (4-エトキシカルボニルフェニル) - 1, 2'-ビイミダゾールおよび 2, 2'-ビス (2-ブロモフェニル) - 4, 4', 5, 5'-テトラキス (4-エトキシカルボニルフェニル) - 1, 2'-ビイミダゾールが好ましく、またビイミダゾール系化合物 (2) としては、特に、2, 2'-ビス (2, 4-ジクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス (2, 4-ジブロモフェニル) - 4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス (2, 4, 6-トリクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾールおよび 2, 2'-ビス (2, 4, 6-トリブロモフェニル) - 4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾールが好ましい。

【0034】ビイミダゾール系化合物 (1) およびビイミダゾール系化合物 (2) は、溶剤に対する溶解性に優れ、未溶解物、析出物等の異物を生じることがなく、しかも感度が高く、少ないエネルギー量の放射線照射により硬化反応を十分進行させるとともに、コントラストが高く、放射線非照射部で硬化反応が生じることがないため、放射線照射後の塗膜は、現像液に対して不溶性の硬化部分と、現像液に対して高い溶解性を有する未硬化部分とに明確に区分され、パターン欠落、欠損やアンダーカットのない優れたカラーフィルタを形成することができるものである。本発明において、ビイミダゾール系化合物 (1) およびビイミダゾール系化合物 (2) は、それぞれ単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができ、またビイミダゾール系化合物 (1) とビイミダゾール系化合物 (2) とを併用することができる。

【0035】また、前記ベンゾイン結合を有する化合物および他の光ラジカル発生剤の具体例としては、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-メチル-(4-メチルチオフェニル)-2-

モルフォリノ-1-プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン、ベンゾフェノン、2, 4-ジエチルチオキサントン、3, 3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、4-アジドベンズアルデヒド、4-アジドアセトフェノン、4-アジドベンザルアセトフェノン、アジドピレン、4-ジアゾジフェニルアミン、4-ジアゾ-4'-メトキシジフェニルアミン、4-ジアゾ-3-メトキシジフェニルアミン、ビス (2, 6-ジメトキシベンゾイル) - 2, 4, 4'-トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド、ジベンゾイル、ベンゾインイソブチルエーテル、N-フェニルチオアクリドン、トリフェニルピリリウムパークロレート等を挙げることができる。これらのベンゾイン結合を有する化合物および他の光ラジカル発生剤は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。

【0036】また、前記トリハロメチル基を有する化合物の具体例としては、1, 3, 5-トリス (トリクロロメチル) - s-トリアジン、1, 3-ビス (トリクロロメチル) - 5-(2'-クロロフェニル) - s-トリアジン、1, 3-ビス (トリクロロメチル) - 5-(4'-クロロフェニル) - s-トリアジン、1, 3-ビス (トリクロロメチル) - 5-(2'-メトキシフェニル) - s-トリアジン、1, 3-ビス (トリクロロメチル) - 5-(4'-メトキシフェニル) - s-トリアジン等を挙げることができる。これらのトリハロメチル基を有する化合物は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。前記ベンゾイン結合を有する化合物、他の光ラジカル発生剤およびトリハロメチル基を有する化合物のうち、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-メチル-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノ-1-プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン等が、形成された画素パターンが現像時に基板から脱離し難く、画素強度および感度も高い点で好ましい。本発明において、ビイミダゾール環を有する化合物、ベンゾイン結合を有する化合物、他の光ラジカル発生剤あるいはトリハロメチル基を有する化合物は、1 種単独で、あるいは 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

【0037】本発明においては、必要に応じて、前記ビイミダゾール環を有する化合物、ベンゾイン結合を有する化合物、他の光ラジカル発生剤およびトリハロメチル基を有する化合物と共に、増感剤、硬化促進剤および高分子化合物からなる光架橋剤あるいは光増感剤 (以下、「高分子光架橋・増感剤」という。) の群から選ばれる 1 種以上をさらに併用することもできる。前記増感剤の具体例としては、4, 4'-ビス (ジメチルアミノ) ベンゾフェノン、4, 4'-ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン、4-ジエチルアミノアセトフェノン、4-

ジメチルアミノプロピオフェノン、エチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、2-エチルヘキシル-1, 4-ジメチルアミノベンゾエート、2, 5-ビス(4'-ジエチルアミノベンザル)シクロヘキサノン、7-ジエチルアミノ-3-(4-ジエチルアミノベンゾイル)クマリン、4-(ジエチルアミノ)カルコン等を挙げることができる。前記硬化促進剤の具体例としては、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、2-メルカプト-4, 6-ジメチルアミノピリジン、1-フェニル-5-メルカプト-1H-テトラゾール、3-メルカプト-4-メチル-4H-1, 2, 4-トリアゾール等の連鎖移動剤を挙げることができる。さらに、前記高分子光架橋・増感剤は、光架橋剤および/または光増感剤として機能しうる官能基を主鎖および/または側鎖中に有する高分子化合物であり、その具体例としては、4-アジドベンズアルデヒドとポリビニルアルコールとの縮合物、4-アジドベンズアルデヒドとフェノールノボラック樹脂との縮合物、4-アクリロイルフェニルシナモイルエステルの単独重合体あるいは共重合体、1, 4-ポリブタジエン、1, 2-ポリブタジエン等を挙げることができる。前記増感剤、硬化促進剤および高分子光架橋・増感剤のうち、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2-メルカプトベンゾチアゾール等が、形成された画素パターンが現像時に基板から脱剥し難く、画素強度および感度も高い点で好ましい。

【0038】本発明においては、光重合開始剤として、ビイミダゾール系化合物(1)およびビイミダゾール系化合物(2)の群から選ばれる1種以上と、ベンゾフェノン系のベンゾイン結合を有する化合物、ベンゾフェノン系の他の光ラジカル発生剤、ベンゾフェノン系の増感剤およびチアゾール系の硬化促進剤の群から選ばれる1種以上とを組み合わせ使用することが特に好ましい。前記特に好ましい組み合わせの具体例としては、2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)ビイミダゾール/4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)ビイミダゾール/4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン/2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン、2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)ビイミダゾール/4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン/1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エ

トキシカルボニルフェニル)ビイミダゾール/4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン/1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン/2-メルカプトベンゾチアゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール/4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2, 2'-ビス(2, 4-ジプロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール/4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン/2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン、2, 2'-ビス(2, 4-ジプロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール/4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン/1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、および2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール/4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン/1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン/2-メルカプトベンゾチアゾールを挙げることができる。

【0039】本発明において、ベンゾイン結合を有する化合物、他の光ラジカル発生剤およびトリハロメチル基を有する化合物の合計使用割合は、光重合開始剤全体の80重量%以下であることが好ましく、また増感剤および硬化促進剤の合計使用割合は、光重合開始剤全体の80重量%以下であることが好ましく、さらに高分子光架橋・増感剤の使用割合は、ビイミダゾール系化合物

(1)およびビイミダゾール系化合物(2)の合計100重量部に対して、通常、200重量部以下、好ましくは0.01~200重量部、さらに好ましくは50~180重量部である。本発明における光重合開始剤の合計使用割合は、(C)カルボキシル基含有多官能性モノマー100重量部に対して、通常、0.01~200重量部、好ましくは1~120重量部、特に好ましくは1~50重量部である。この場合、光重合開始剤の合計使用割合が0.01重量部未満では、放射線照射による硬化が不十分となり、画素パターンに欠落、欠損やアンダーカットを生じるおそれがあり、一方200重量部を超えると、形成された画素パターンが現像時に基板から脱剥しやすく、また画素パターンが形成される部分以外の領域で地汚れ、膜残り等を生じやすくなる。

【0040】添加剤

さらに、本発明のカラーフィルタ用感光放射線性組成物は、必要に応じて種々の添加剤を含有することもできる。このような添加剤としては、例えば、ガラス、アルミナ等の充填剤；ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル類、ポリ(フロロアルキルアクリレート)類等の高分子化合物；ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤等の界面活性剤；ビニルトリメトキシシラン、ビニル

トリエトキシシラン、ビニルトリス（２－メトキシエトキシ）シラン、N－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、３－クロロプロピルメチルジメトキシシラン、３－クロロプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン等の密着促進剤；２，２－チオビス（４－メチル－６－t－ブチルフェノール）、２，６－ジ－t－ブチルフェノール等の酸化防止剤；２－（３－t－ブチル－５－メチル－２－ヒドロキシフェニル）－５－クロロベンゾトリアゾール、アルコキシベンゾフェノン類等の紫外線吸収剤；ポリアクリル酸ナトリウム等の凝集防止剤等を挙げることができる。

【００４１】溶剤

本発明のカラーフィルタ用感放射線性組成物は、前記（Ａ）成分、（Ｂ）成分、（Ｃ）成分および（Ｄ）成分を必須成分とし、必要に応じて前記添加剤成分を含有するが、通常、（Ａ）成分以外の成分を適当な溶剤に溶解した液状組成物として調製される。前記溶剤としては、（Ａ）成分、（Ｂ）成分、（Ｃ）成分および（Ｄ）成分や添加剤成分を溶解または分散し、かつこれらの成分と反応せず、適度の揮発性を有するものである限り、適宜に選択して使用することができる。このような溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ－n－プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ－n－ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ－n－プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ－n－ブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル等の（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等の（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジ

エチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等の他のエーテル類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、２－ヘプタノン、３－ヘプタノン等のケトン類；２－ヒドロキシプロピオン酸メチル、２－ヒドロキシプロピオン酸エチル等の乳酸アルキルエステル類；２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオン酸メチル、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオン酸エチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、２－ヒドロキシ－３－メチルブタン酸メチル、３－メチル－３－メトキシブチルアセテート、３－メチル－３－メトキシブチルプロピオネート、酢酸エチル、酢酸n－ブチル、酢酸n－プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸n－ブチル、酢酸イソブチル、酢酸n－アミル、酢酸イソアミル、プロピオン酸n－ブチル、酪酸エチル、酪酸n－プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸n－ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸n－プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、２－オキシブタン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；N－メチルピロリドン、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド等のカルボン酸アミド類等を挙げることができる。これらの溶剤は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。さらに、前記溶剤と共に、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、１－オクタノール、１－ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しゅう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ－ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート等の高沸点溶剤を併用することもできる。これらの高沸点溶剤は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。前記溶剤のうち、溶解性、顔料分散性、塗布性等の観点から、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、シクロヘキサノン、２－ヘプタノン、３－ヘプタノン、２－ヒドロキシプロピオン酸エチル、３－メチル－３－メトキシブチルプロピオネート、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、酢酸n－ブチル、酢酸イソブチル、酢酸n－アミル、酢酸イソアミル、プロピオン酸n－ブチル、酪酸エチル、酪酸イソプロピル、酪酸n－ブチル、ピルビン酸エチル等が好ましく、また高沸点溶剤としてはγ－ブチロラクトン等が好ましい。本発明における溶剤の使用割合は、（Ｂ）バインダーポリマー１００重量部に対して、通常、１００～１００００重量部、好ましくは５０

0～5000重量部である。

【0042】カラーフィルタの形成方法

次に、本発明のカラーフィルタ用感放射線性組成物を用いて、カラーフィルタを形成する方法について説明する。まず、透明基板の表面上の画素を形成する部分を区画するように遮光層を形成し、この基板上に、例えば赤色の顔料が分散された感放射線性組成物の液状組成物を塗布したのち、プリベークを行って溶剤を蒸発させ、塗膜を形成する。次いで、この塗膜にフォトマスクを介して放射線を照射したのち、アルカリ現像液を用いて現像処理を行い、塗膜の放射線非照射部を溶解除去することによって、赤色の画素が所定のパターンで配置された画素アレイを形成する。その後、緑色または青色の顔料が分散された各感放射線性組成物の液状組成物を用い、前記と同様にして、各液状組成物の塗布、プリベーク、放射線照射および現像処理を行って、緑色の画素アレイおよび青色の画素アレイを同一基板上に順次形成することにより、赤色、緑色および青色の三原色の画素アレイが基板上に配置されたカラーフィルタを得る。カラーフィルタを形成する際に使用される透明基板としては、例えば、ガラス、シリコン、ポリカーボネート、ポリエステル、芳香族ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド等を挙げることができる。これらの透明基板には、所望により、シランカップリング剤等による薬品処理、プラズマ処理、イオンプレーティング、スパッタリング、気相反応法、真空蒸着等の適宜の前処理を施しておくこともできる。感放射線性組成物の液状組成物を透明基板に塗布する際には、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布法を採用することができる。塗布厚さは、乾燥後の膜厚として、通常、0.1～10 μ m、好ましくは0.2～5.0 μ m、特に好ましくは0.2～3.0 μ mである。カラーフィルタを形成する際に使用される放射線としては、例えば、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等を使用することができるが、波長が190～450nmの範囲にある放射線が好ましい。放射線の照射エネルギー量は、好ましくは1～1000mJ/cm²である。また、前記アルカリ現像液としては、例えば、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、コリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン等の水溶液が好ましい。前記アルカリ現像液には、例えばメタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、アルカリ現像後は、通常、水洗する。現像処理法としては、シャワー現像法、スプレー現像法、ディップ（浸漬）現像法、パドル（液盛り）現像法等を適用することができ、現像条件は、常温で5～300秒が好ましい。このようにして形成されたカラーフィルタは、例えば、カラー液晶表示装置、カラー撮像管素

子、カラーセンサー等に極めて有用である。

【0043】

【発明の実施の形態】本発明のカラーフィルタ用感放射線性組成物は、(A)着色剤、(B)バインダーポリマー、(C)カルボキシル基含有多官能性モノマーおよび(D)光重合開始剤を必須成分として含有するものであるが、特に好ましい組成物を具体的に例示すると、下記(イ)～(ハ)のとおりである。

(イ) (B)成分がカルボキシル基含有共重合体

(b)からなり、(D)成分が2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)-1, 2'-ビイミダゾールおよび2, 2'-ビス(2-プロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)-1, 2'-ビイミダゾールの群から選ばれる1種以上のビイミダゾール系化合物(1)を含有するカラーフィルタ用感放射線性組成物。

(ロ) (B)成分がカルボキシル基含有共重合体

(b)からなり、(D)成分が2, 2'-ビス(2, 4-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジプロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾールおよび2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリプロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾールの群から選ばれる1種以上のビイミダゾール系化合物(2)を含有するカラーフィルタ用感放射線性組成物。

(ハ) (D)成分がさらに、ベンゾイン結合を有する化合物、ベンゾフェノン系の他の光ラジカル発生剤、ベンゾフェノン系の増感剤およびチアゾール系の硬化促進剤の群から選ばれる1種以上を含む前記(イ)または

(ロ)のカラーフィルタ用感放射線性組成物。

(ニ) (B)成分であるカルボキシル基含有共重合体

(b)が、メタクリル酸/ベンジルメタクリレート共重合体、メタクリル酸/ベンジルメタクリレート/スチレン共重合体、メタクリル酸/メチルメタクリレート/スチレン共重合体、メタクリル酸/ベンジルメタクリレート/ポリスチレンマクロモノマー共重合体、メタクリル酸/ベンジルメタクリレート/ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、メタクリル酸/メチルメタクリレート/ポリスチレンマクロモノマー共重合体、メタクリル酸/メチルメタクリレート/ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、メタクリル酸/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/ベンジルメタクリレート/ポリスチレンマクロモノマー共重合体およびメタクリル酸/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/ベンジルメタクリレート/ポリメチルメタクリレートマクロ

モノマー共重合体の群から選ばれる少なくとも1種の共重合体である前記(イ)、(ロ)または(ハ)のカラーフィルタ用感放射線性組成物。

(ホ) (C)成分がカルボキシル基含有多官能性モノマー(c1)およびカルボキシル基含有多官能性モノマー(c2)の群から選ばれる少なくとも1種である前記(イ)、(ロ)、(ハ)または(ニ)のカラーフィルタ用感放射線性組成物。

(ヘ) (A)成分が有機顔料および/またはカーボンブラックである前記(イ)、(ロ)、(ハ)、(ニ)または(ホ)のカラーフィルタ用感放射線性組成物。

【0044】以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。

比較例1

(A)成分としてカーボンブラック100重量部、

(B)成分としてメタクリル酸/ベンジルメタクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/ポリスチレンマクロモノマー共重合体(共重合重量比=60/15/15/10、重量平均分子量=25,000)50重量部、(C)成分としてジペンタエリスリトールペンタアクリレート40重量部、(D)成分として2,2'-ビス(2,4-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール10重量部と2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン30重量部と4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン10重量部と2-メルカプトベンゾチアゾール5重量部、および溶剤として3-エトキシプロピオン酸エチル1500重量部を混合して液状組成物を調製した。次いで、表面にナトリウムイオンの溶出を防止するシリカ(SiO₂)膜が形成されたソーダガラス製透明基板の表面上に、画素を形成する部分を区画するように遮光層を設けたのち、スピンコーターを用いて前記液状組成物を塗布し、90℃で4分間プリベークを行なって、膜厚1.3μmの塗膜を形成した。その後、基板を室温まで冷却したのち、高圧水銀ランプを用い、フォトマスクを介して、塗膜に波長365nmの紫外線を200mJ/cm²照射した。次いで、基板を23℃の0.04重量%水酸化カリウム水溶液中に1分間浸漬して現像処理を行い、超純水で洗浄し、風乾したのち、さらに270℃で30分間ポストベークを行なって、基板上に線幅20μmの黒色*

*パターンが形成されたブラックマトリックスを作製した。このブラックマトリックスは、線幅が設計寸法の110~120%で、パターンの欠落や破損が認められた。また、このブラックマトリックスについて、粘着テープによる剥離試験を行ったところ、パターンの剥がれが生じた。しかも、放射線非照射部に組成物の未溶解物(残渣)が残存し、パターン上にはスカムが認められた。

【0045】

【実施例】

実施例1

(A)成分としてカーボンブラック100重量部、

(B)成分としてメタクリル酸/ベンジルメタクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/ポリスチレンマクロモノマー共重合体(共重合重量比=60/15/15/10、重量平均分子量=25,000)50重量部、(C)成分としてカルボキシル基含有多官能性モノマー(c1)30重量部とジペンタエリスリトールペンタアクリレート40重量部、(D)成分として2,2'-ビス(2,4-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール10重量部と2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン30重量部と4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン10重量部と2-メルカプトベンゾチアゾール5重量部、および溶剤として3-エトキシプロピオン酸エチル1500重量部を混合して液状組成物を調製した。この液状組成物を用い、比較例1と同様にして、ブラックマトリックスを作製した。このブラックマトリックスは、線幅が20μmで設計寸法のとおりであり、パターンの欠落や破損が認められなかった。また、このブラックマトリックスについて、粘着テープによる剥離試験を行ったところ、パターンの剥がれを生じなかった。しかも、放射線非照射部に組成物の未溶解物(残渣)が残存したり、パターン上にスカムが発生することがなかった。

【0046】

【発明の効果】本発明のカラーフィルタ用感放射線性組成物は、微細な画素アレイを形成する場合であっても、放射線非照射部に組成物の未溶解物(残渣)が残存したり、画素上にスカムが発生することがなく、しかも高精度でかつ基板との密着強度に優れた画素アレイを高い歩留りで形成することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 熊野 厚司

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】平成14年8月9日(2002.8.9)

【公開番号】特開平10-332929

【公開日】平成10年12月18日(1998.12.18)

【年通号数】公開特許公報10-3330

【出願番号】特願平9-153134

【国際特許分類第7版】

G02B 5/20 101

C09D 5/00

G03F 7/004 505
7/033

【F I】

G02B 5/20 101

C09D 5/00 C

G03F 7/004 505
7/033

【手続補正書】

【提出日】平成14年5月29日(2002.5.29)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)着色剤、(B)バインダーポリマー、(C)カルボキシル基含有多官能性モノマーおよび(D)光重合開始剤を含有することを特徴とするカラーフィルタ用感放射線性組成物。

【請求項2】 (B)成分がメタクリル酸/ベンジルメタクリレート共重合体、メタクリル酸/ベンジルメタクリレート/スチレン共重合体、メタクリル酸/メチルメタクリレート/スチレン共重合体、メタクリル酸/ベンジルメタクリレート/ポリスチレンマクロモノマー共重合体、メタクリル酸/ベンジルメタクリレート/ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、メタクリル酸/メチルメタクリレート/ポリスチレンマクロモノマー共重合体、メタクリル酸/メチルメタクリレート/ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、メタクリル酸/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/ベンジルメタクリレート/ポリスチレンマクロモノマー共重合体およびメタクリル酸/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/ベンジルメタクリレート/ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体の群から選ばれる少なくとも1種の共重合体からなり、(D)成分が2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)

-1, 2'-ビイミダゾールおよび2, 2'-ビス(2-ブロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)-1, 2'-ビイミダゾールの群から選ばれる1種以上のビイミダゾール系化合物を含有する請求項1に記載のカラーフィルタ用感放射線性組成物。

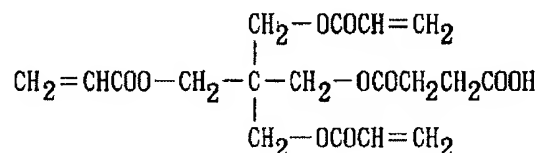
【請求項3】 (B)成分がメタクリル酸/ベンジルメタクリレート共重合体、メタクリル酸/ベンジルメタクリレート/スチレン共重合体、メタクリル酸/メチルメタクリレート/スチレン共重合体、メタクリル酸/ベンジルメタクリレート/ポリスチレンマクロモノマー共重合体、メタクリル酸/ベンジルメタクリレート/ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、メタクリル酸/メチルメタクリレート/ポリスチレンマクロモノマー共重合体、メタクリル酸/メチルメタクリレート/ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、メタクリル酸/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/ベンジルメタクリレート/ポリスチレンマクロモノマー共重合体およびメタクリル酸/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/ベンジルメタクリレート/ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体の群から選ばれる少なくとも1種の共重合体からなり、(D)成分が2, 2'-ビス(2, 4-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジブロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾールおよび2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリブロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-

テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾールの群から選ばれる 1 種以上のビイミダゾール系化合物を含有するカラーフィルタ用感放射線性組成物。

【請求項 4】 (D) 成分がさらに、ベンゾイン結合を有する化合物、ベンゾフェノン系の他の光ラジカル発生剤、ベンゾフェノン系の増感剤およびチアゾール系の硬化促進剤の群から選ばれる 1 種以上を含む請求項 2 または請求項 3 に記載のカラーフィルタ用感放射線性組成物。

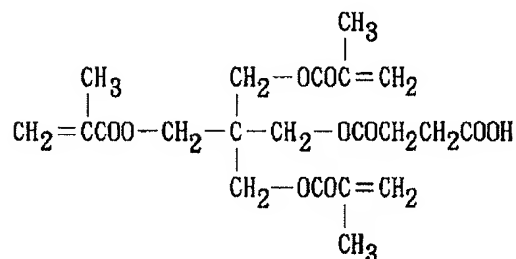
【請求項 5】 (C) 成分が下記式

【化 1】



で表されるカルボキシル基含有多官能性モノマーおよび下記式

【化 2】



で表されるカルボキシル基含有多官能性モノマーの群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1～4 の何れかに記載のカラーフィルタ用感放射線性組成物。

【請求項 6】 (A) 成分が有機顔料および／またはカーボンブラックである請求項 1～5 の何れかに記載のカラーフィルタ用感放射線性組成物。

【請求項 7】 請求項 1～6 の何れかに記載のカラーフィルタ用感放射線性組成物から形成してなる画素を有するカラーフィルタ。

【請求項 8】 請求項 7 に記載のカラーフィルタを具備するカラー液晶表示装置。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】 明細書

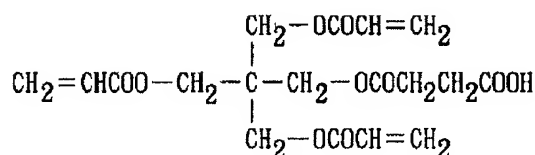
【補正対象項目名】 0015

【補正方法】 変更

【補正内容】

【0015】

【化 1】



【手続補正 3】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0017

【補正方法】 変更

【補正内容】

【0017】

【化 2】

